

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : D21H 17/72, D06M 13/17, 13/144, 13/224, A61K 7/00 // D21H 17:14, 17:06, 17:24, 17:53		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/04230
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04780		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Januar 2000 (27.01.00)	
(22) Internationales Anmeldedatum: 7. Juli 1999 (07.07.99)			
(30) Prioritätsdaten: 9815514.6 16. Juli 1998 (16.07.98) GB 9827616.5 15. Dezember 1998 (15.12.98) GB		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, ID, IS, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Postfach 13 01 64, D-40551 Düsseldorf (DE).		Angerstrasse 49, D-40593 Düsseldorf (DE). GRIESBACH; Ute [DE/DE]; Ludolfstrasse 13, D-40597 Düsseldorf (DE).	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WADLE, Armin [DE/DE]; Willbecker Strasse 105, D-40699 Erkrath (DE). TES- MANN, Holger [DE/DE]; Unter den Linden 23, D-41363 Jüchen (DE). BAUMÖLLER, Guido [DE/DE]; Am Treppchen 5, D-42799 Leichlingen (DE). LEONARD, Mark [GB/GB]; 26 Knoll Road, Bexley, Kent DA5 1AZ (GB). ROBBE-TOMINE, Laurence [FR/FR]; 2, avenue Colbert, F-77330 Ozoir-la-Ferrière (FR). ANSMANN, Achim [DE/DE]; Kirchberg 25, D-40699 Erkrath (DE). WATCHER, Rolf [DE/DE]; Clausthal-Zellerfelder-Strasse 48, D-40595 Düsseldorf (DE). HÖRNER, Viola [DE/DE];		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	

(54) Title: USE OF PIT EMULSIONS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON PIT-EMULSIONEN

(57) Abstract

The invention relates to the use of PIT emulsions, containing (a) C₈–C₂₂ fatty acid alkyl esters; (b) C₈–C₂₂ fatty alcohols; (c) C₈–C₂₂ alcohol polyglycol ether and (d) C₈–C₂₂ fatty acid partial glyceride as impregnating and softening agents for papers, non-woven fabrics and tissues.

(57) Zusammenfassung

Vorgeschlagen wird die Verwendung von PIT-Emulsionen, enthaltend (a) C₈–C₂₂–Fettsäurealkylester; (b) C₈–C₂₂–Fettalkohole; (c) C₈–C₂₂–Alkoholpolyglycolether und (d) C₈–C₂₂ Fettsäurepartialglyceride als Imprägnier- und Avivagemittel für Papiere, Vliese und Gewebe.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verwendung von PIT-Emulsionen

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Gebrauchs- und Hygienepapiertücher und betrifft die Verwendung von Emulsionen verschiedener Fettstoffe, die nach dem Phaseninversionstemperaturverfahren hergestellt werden, als Imprägnier- und Avivagemittel.

Stand der Technik

Unter dem Oberbegriff „Papier“ werden ca. 3000 verschiedene Sorten und Artikel verstanden, die sich in ihren Anwendungsgebieten und ihrer Beschaffenheit zum Teil erheblich unterscheiden können. Zu ihrer Herstellung werden eine Reihe von Zusatzstoffen benötigt, von denen Füllstoffe (z.B. Kreide oder Kaolin) und Bindemittel (z.B. Stärke) zu den wichtigsten zählen. Für den Bereich der Tissue- und Hygienepapiere, die in engeren Kontakt mit der menschlichen Haut gebracht werden, besteht ein besonderes Bedürfnis nach einem angenehmen Weichgriff, der dem Papier üblicherweise durch eine sorgfältige Auswahl der Faserstoffe und insbesondere einen hohen Anteil an frischem Holzschliff oder Cellulose verliehen wird. Im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit der Papierherstellung sowie aus ökologischer Sicht, ist es jedoch wünschenswert, möglichst hohe Anteile an qualitativ minderwertigerem deinktem Altpapier mitzuverwenden. Dies hat jedoch zur Folge, daß der Weichgriff des Papiers signifikant verschlechtert wird, was in der Anwendung störend ist und insbesondere bei häufigem Gebrauch auch zu Hautirritationen führen kann.

In der Vergangenheit hat es daher nicht an Versuchen gemangelt, Tissuepapiere durch Tränken, Beschichten oder andere Oberflächenbehandlung so zu behandeln, daß ein angenehmerer Weichgriff resultiert. Gegenstand der internationalen Patentanmeldung WO 95/35411 (Procter & Gamble) sind Tissuepapiere, die mit Avivagemitteln beschichtet werden, welche 20 bis 80 Gew.-% eines wasserfreien Emulgators (Mineralöle, Fettsäureester, Fettalkoholethoxylate, Fettsäureethoxylate, Fettalkohole und deren Mischungen), 5 bis 95 Gew.-% eines Trägers (Fettalkohole, Fettsäuren oder Fettalkoholethoxylate mit jeweils 12 bis 22 Kohlenstoffatomen im Fettrest) sowie 1 bis 50 Gew.-% Tenside mit einem HLB-Wert von vorzugsweise 4 bis 20 enthalten. Die in der Schrift aufgeführten Ausführungsbeispiele enthalten als Emulgator ausnahmslos Petrolatum. Die internationale Patentanmeldung WO 95/35412 offenbart ähnliche Tissuepapiere, wobei als Softener wasserfreie Mischungen von (a) Mineralölen, (b) Fettalkoholen oder Fettsäuren und (c) Fettalkoholethoxylaten zum Einsatz kommen. Gegenstand der

internationalen Patentanmeldung WO 95/16824 (Procter & Gamble) sind Avivagemittel für Tissuepapiere, die Mineralöl, Fettalkoholethoxylate und nichtionische Tenside (Sorbitanester, Glucamide). Des weiteren werden in der internationalen Patentanmeldung WO 97/30216 (Kaysersberg) Avivagemittel für Papiertaschentücher beschrieben, die (a) 35 bis 90 Gew.-% langkettige Fettalkohole, (b) 1 bis 50 Gew.-% Wachsester mit 24 bis 48 Kohlenstoffatomen, (c) 0 bis 20 Gew.-% nichtionische Emulgatoren und (d) 0 bis 50 Gew.-% Mineralöl enthalten. Vom anwendungstechnischen Standpunkt sind aber Weichgriff und Sensorik der behandelten Papiere nach wie vor verbesserungswürdig.

Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, mit deren Hilfe man Gebrauchspapiere, insbesondere Tissuepapiere, aber auch Tissuegewebe mit besonders angenehmen Weichgriff und ausgezeichneten pflegenden Eigenschaften auch unter Verwendung von solchen Rohstoffen herstellen kann, die einen hohen Altpapieranteil aufweisen. Gleichzeitig sollten nur leicht biologisch abbaubare Hilfsstoffe Verwendung finden und die Zubereitungen leicht in das Tissue eindringen, sich homogen verteilen und auch in hochkonzentrierter Form eine so niedrige Viskosität aufweisen, daß sie sich leicht verarbeiten lassen. Darüber hinaus besteht das Bedürfnis nach Zubereitungen, mit deren Hilfe man Gebrauchspapiere, insbesondere Tissuepapiere, aber auch Tissuegewebe mit besonders hautverträglichen Eigenschaften herstellen kann. Es ist weiterhin wünschenswert die Gebrauchspapiere mit zusätzlichen Eigenschaften, wie beispielsweise entzündungshemmenden oder antimikrobiellen Eigenschaften zu versehen. Darüber hinaus wäre es wünschenswert, Gebrauchspapiere zu erhalten, die ihre pflegenden Eigenschaften über einen längeren Zeitraum behalten. Dies ist insbesondere bei Produkten, die eine längere Lagerung überstehen müssen wünschenswert.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von PIT-Emulsionen, enthaltend

- (a) C₈-C₂₂-, vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Fettsäurealkylester,
- (b) C₈-C₂₂-, vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Fettalkohole,
- (c) C₈-C₂₂-, vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Alkoholpolyglycolether und
- (d) C₈-C₂₂-, vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Fettsäurepartialglyceride

als Imprägnier- und Avivagemittel für Papiere, Vliese und Gewebe, vorzugsweise zur Hautbehandlung.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Zubereitungen der genannten Art geeignet sind, selbst besonders kritischem Tissuepapier mit einem Anteil von bis zu 95 Gew.-% Altpapier sowie auch Tissuegewebe einen angenehmen Weichgriff zu verleihen. Die nach dem Phaseninversionstemperatur-Verfahren hergestellten Emulsionen sind auch hochkonzentriert niedrigviskos, so daß sie sich leicht

verarbeiten lassen. Infolge der geringen Tröpfchengröße (< 100 µm) dringen die Emulsionen sehr rasch in die Tissues ein und verteilen sich homogen. Ein weiterer Vorteil besteht ferner darin, daß die praktisch geruchsfreien Zubereitungen ökotoxikologisch unbedenklich sind und insbesondere leicht biologisch abgebaut werden können.

Tissuepapiere und Tissuegewebe

Tissuepapiere, auf die sich die vorliegende Erfindung bezieht, können ein- oder mehrlagig aufgebaut sein. In der Regel weisen die Papiere ein Quadratmetergewicht von 10 bis 65, vorzugsweise 15 bis 30 g und eine Dichte von 0,6 g/cm³ und weniger auf. Beispiele für Tissuepapiere, auf sich die erfindungsgemäße Verwendung erstrecken kann, sind Toilettenspender, Papiertaschentücher, Gesichtsreinigungstücher, Abschminktücher, Erfrischungstücher, Haushaltstücher und dergleichen. Je nach Anwendung können die Tücher besondere Wirkstoffe enthalten, beispielsweise Feuchtigkeitsspender, Insektenrepellents (After-Sun-Tücher), Dihydroxyaceton, Deowirkstoffe, Tenside, Alkohole (Erfrischungstücher), pflegende Öle, antiinflammatorische Wirkstoffe (Babytücher) und dergleichen. Neben den papierbasierten Tissues kommen auch entsprechende Tissuegewebe in Frage, die aus Faser- oder Fleecestoff hergestellt werden.

Fettsäurealkylester

Als Komponente (a) der Avivagemittel kommen Fettsäurealkylester der Formel (I) in Frage,

R^1CO-OR^2

(I)

in der R¹CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 und insbesondere 14 bis 16 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele sind die Ester der Caprylsäure, Isononansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen mit Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linoleylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie wiederum deren technische Mischungen. Vorzugsweise werden Wachsester eingesetzt, also Fettsäurealkylester, die bei 20°C eine plastische, aber feste Konsistenz aufweisen und in Summe 24 bis 48 Kohlenstoffatome auf-

weisen. Typische Beispiele sind Myristylmyristat, Cetearylisononanoat, Cetylpalmitat, Cetylstearat, Stearylpalmitat, Stearylstearat und dergleichen.

Fettalkohole

Unter Fettalkoholen, die als Komponente (b) eingesetzt werden können, sind primäre Alkohole zu verstehen, die vorzugsweise der Formel (II) folgen,



(II)

in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 und insbesondere 14 bis 16 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele sind Caprylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoyleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohol. Des weiteren kommen auch Guerbetalkohole in Frage, also in 2-Stellung verzweigte primäre Alkohole in Betracht, die man durch basenkatalysierte Kondensation von Fettalkoholen mit 8 bis 10 Kohlenstoffen herstellen kann. Vorzugsweise werden Cetylalkohol, Stearylalkohol, Cetearylalkohol, Behenylalkohol sowie deren Gemische oder 2-Octyldodecanol eingesetzt.

Alkoholpolyglycolether

Unter Alkoholpolyglycolethern, die die Komponente (c) bilden, sind die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole der Gruppe (b) oder Oxoalkohole gleicher Kettenlänge zu verstehen, die vorzugsweise der Formel (III) folgen,



(III)

in der R^4 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und insbesondere 14 bis 16, R^5 für Wasserstoff oder Methyl und n für Zahlen von 1 bis 50 steht. Typische Beispiele sind die Addukte von durchschnittlich 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 und insbesondere 10 bis 20 Mol Ethylenoxid an Caprylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoyleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und

Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind Addukte von 10 bis 20 Mol Ethylenoxid an technische Fettalkohole mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Cetea-ylalkohol oder Talgfettalkohol.

Partialglyceride

Als Komponente (d) enthalten die Mischungen Partialglyceride, die der Formel (IV) folgen,



(IV)

in der R⁶CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 und insbesondere 14 bis 16 Kohlenstoffatomen steht. Die Partialglyceride, also Monoglyceride, Diglyceride und deren technische Gemische können herstellungsbedingt noch geringe Mengen Triglyceride enthalten. Typische Beispiele sind Mono- und/oder Diglyceride auf Basis von Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Vorzugsweise werden technische Palmitinsäureglyceride, Stearinsäureglyceride, Isostearinsäureglyceride, und/oder Behensäureglyceride eingesetzt, welche einen Monoglyceridanteil im Bereich von 50 bis 95, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-% aufweisen.

PIT-Emulsionen

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden PIT-Emulsionen als Imprägnier- und Aviagemittel eingesetzt, die – bezogen auf den Aktivsubstanzgehalt – 30 bis 70 Gew.-% Ölkörper und 70 bis 30 Gew.-% Emulgatoren enthalten. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Emulsionen – wiederum bezogen auf den Aktivsubstanzgehalt –

- (a) 2 bis 70, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% C₈-C₂₂-Fettsäurealkylester,
- (b) 1 bis 40, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-% C₈-C₂₂-Fettalkohole,
- (c) 10 bis 40, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-% C₈-C₂₂-Alkoholpolyglycolether,
- (d) 1 bis 40, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-% C₈-C₂₂-Fettsäurepartialglyceride und
- (e) 0 bis 70, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% Hilfs- und Zusatzstoffe,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen. Der Aktivsubstanzgehalt der Emulsionen kann je nach Anwendungszweck zwischen 0,5 und 80 Gew.-% liegen. Bei höheren Aktivsubstanzgehalten nimmt die Fließfähigkeit der Emulsionen stark ab, bei niedrigeren Gehalten ist der anwendungstechnische Effekt nicht mehr festzustellen. Vorzugsweise werden Konzentrate mit einem Aktivsubstanzgehalt im Bereich von 10 bis 70 Gew.-% in den Handel gebracht, die dann auf eine Anwendungskonzentration von 1 bis 15 Gew.-% verdünnt werden. Die wässrige Phase kann dabei falls gewünscht auch Polyole, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-% Glycerin enthalten.

Pflegende Öle

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Hilfs- und Zusatzstoffe, die die Komponente (e) bilden, pflegende Öle eingesetzt. Als pflegende Öle kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen, insbesondere Diethyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Ester von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoësäure, Ester von C₂-C₁₂-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C₆-C₂₂-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoësäure mit linearen und/oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht. Vorzugsweise beträgt die Einsatzmenge der pflegenden Öle – bezogen auf den Aktivsubstanzgehalt der PIT-Emulsionen – 10 bis 50 Gew.-%. Sind pflegende Öle in diesen angegebenen Mengen in den Emulsionen enthalten, reduziert sich der Anteil der Komponente (a) auf vorzugsweise 2 bis 30 Gew.-%. Die technische Lehre besteht also darin, bei Bedarf eine Teilmenge der Esteröle, die die Komponente (a) ausmachen, gegen pflegende Öle auszutauschen.

Co-Emulgatoren

Falls gewünscht, können die erfindungsgemäß zu verwendenden Zubereitungen weitere Emulgatoren, vorzugsweise nichtionische, kationische oder amphotere Emulgatoren enthalten, als da sind:

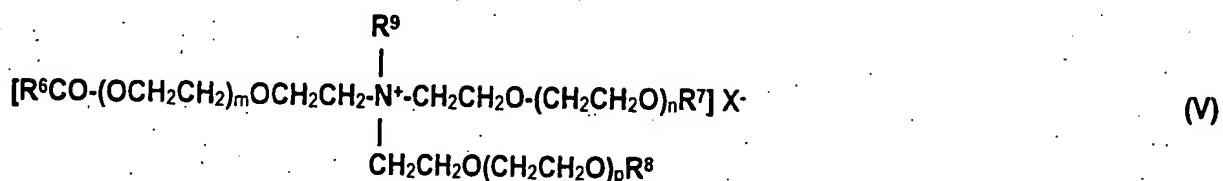
- (1) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (2) Glycerinmono/diester, Sorbitanmono/diester und Zuckermano/diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Hydroxycarbonsäuren mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Citronensäure, Äpfelsäure oder Weinsäure, und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (3) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (4) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (5) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat, Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat oder Polyglycerindimerat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (6) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (7) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{6/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckerkohole (z.B. Sorbit), Alkylglucoside (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose);
- (8) Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- (9) Wollwachsalkohole;
- (10) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (11) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 1165574 und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyalien, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin sowie
- (12) Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 2024051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

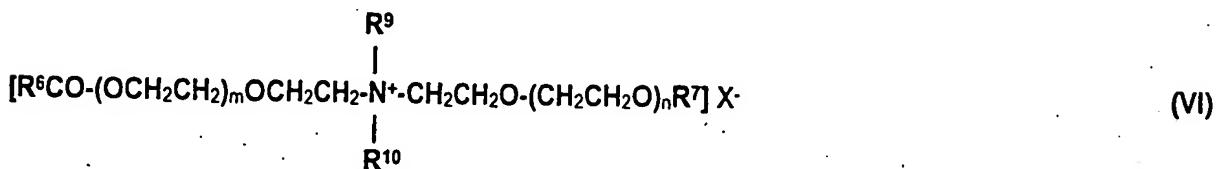
$C_{8/18}$ -Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezuglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisationsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminooethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung *Cocamidopropyl Betaine* bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer $C_{8/18}$ -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminooethylaminopropionat und das $C_{12/18}$ -Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind, da sie den Weichgriff weiter verbessern. Unter der Bezeichnung „Esterquats“ werden im allgemeinen quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze verstanden. Es handelt sich dabei um bekannte Stoffe, die man nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten kann. In diesem Zusammenhang sei auf die Internationale Patentanmeldung WO 91/01295 (Henkel) verwiesen, nach der man Triethanolamin in Gegenwart von unterphosphoriger Säure mit Fettsäuren partiell verestert, Luft durchleitet und anschließend mit Dimethylsulfat oder Ethylenoxid quaterniert. Aus der Deutschen Patentschrift DE-C1 4308794 (Henkel) ist überdies ein Verfahren zur Herstellung fester Esterquats bekannt, bei dem man die Quaternierung von Triethanolaminestern in Gegenwart von geeigneten Dispergatoren, vorzugsweise Fettalkoholen, durchführt. Übersichten zu diesem Thema sind beispielsweise von R.Puchta et al. in *Tens.Surf.Det.*, 30, 186 (1993), M.Brock in *Tens.Surf.Det.* 30, 394 (1993), R.Lberman et al.

in J.Am.Oil.Chem.Soc., 71, 97 (1994) sowie I.Shapiro in Cosm.Toil. 109, 77 (1994) erschienen. Die quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalze folgen der Formel (V),

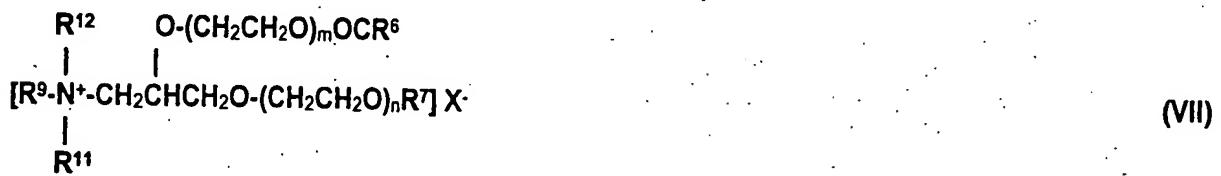


in der R^6CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R^6CO , R^9 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H}$ -Gruppe, m , n und p in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12, q für Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Typische Beispiele für Esterquats, die im Sinne der Erfindung Verwendung finden können, sind Produkte auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallen. Vorzugsweise werden technische $\text{C}_{12/18}$ -Kokosfettsäuren und insbesondere teilgehärtete $\text{C}_{16/18}$ -Talg- bzw. Palmfettsäuren sowie elaidinsäurereiche $\text{C}_{16/18}$ -Fettsäureschnitte eingesetzt. Zur Herstellung der quaternierten Ester können die Fettsäuren und das Triethanolamin im molaren Verhältnis von 1,1 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt werden. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Esterquats hat sich ein Einsatzverhältnis von 1,2 : 1 bis 2,2 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1,9 : 1 als besonders vorteilhaft erwiesen. Die bevorzugten Esterquats stellen technische Mischungen von Mono-, Di- und Triestern mit einem durchschnittlichen Veresterungsgrad von 1,5 bis 1,9 dar und leiten sich von technischer $\text{C}_{16/18}$ -Talg- bzw. Palmfettsäure (Iodzahl 0 bis 40) ab. Aus anwendungstechnischer Sicht haben sich quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (V) als besonders vorteilhaft erwiesen, in der R^6CO für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^7 für R^6CO , R^8 für Wasserstoff, R^9 für eine Methylgruppe, m , n und p für 0 und X für Methylsulfat steht. Neben den quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalzen kommen als Esterquats ferner auch quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen der Formel (VI) in Betracht,



in der R^6CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^7 für Wasserstoff oder R^6CO , R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Als weitere Gruppe ge-

eigneter Esterquats sind schließlich die quaternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxy-propyldialkylaminen der Formel (VII) zu nennen,



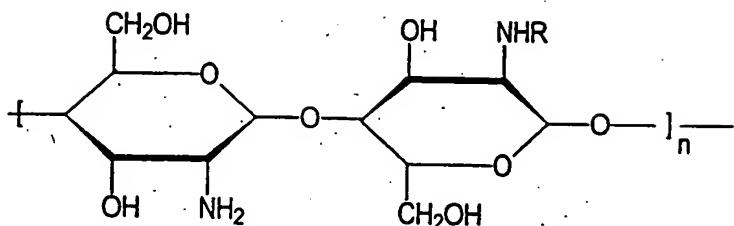
in der R^6CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^7 für Wasserstoff oder R^6CO , R^9 , R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Hinsichtlich der Auswahl der bevorzugten Fettsäuren und des optimalen Veresterungsgrades gelten die für (V) genannten Beispiele auch für die Esterquats der Formeln (VI) und (VII).

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthalten die PIT Emulsionen als Hilfs- und Zusatzstoffe Wirkstoffe.

Wirkstoffe - Chitosane

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung enthalten die PIT-Emulsionen als Wirkstoffe (e-1) Chitosane. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß durch Zusatz von Chitosanen zu den PIT-Emulsionen nicht nur Gebrauchspapiere mit einem besonderen Weichgriff sondern auch mit erheblich verbesserter Hautverträglichkeit erhalten werden. Hierbei wird insbesondere durch die Filmbildungseigenschaften der Chitosane ein Moisturizingeffekt erzielt und das Hautgefühl der Emulsion besonders in der Langzeitwirkung verbessert. Des weiteren wird die Haftung von weiteren Wirkstoffen, wie beispielsweise UV-Filtern oder Parfümölen erhöht. Zusätzlich wirken die Chitosane antimikrobiell und verleihen somit den mit diesen Emulsionen ausgerüsteten Gebrauchspapieren diese Eigenschaft.

Chitosane stellen Biopolymere dar und werden zur Gruppe der Hydrokolloide gezählt. Chemisch betrachtet handelt es sich um partiell deacetylierte Chitine unterschiedlichen Molekulargewichtes, die den folgenden – idealisierten – Monomerbaustein enthalten:



Im Gegensatz zu den meisten Hydrokolloiden, die im Bereich biologischer pH-Werte negativ geladen sind, stellen Chitosane unter diesen Bedingungen kationische Biopolymere dar. Die positiv geladenen Chitosane können mit entgegengesetzt geladenen Oberflächen in Wechselwirkung treten und werden daher in kosmetischen Haar- und Körperpflegemitteln sowie pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzt (vgl. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th Ed., Vol. A6, Weinheim, Verlag Chemie, 1986, S. 231-232). Übersichten zu diesem Thema sind auch beispielsweise von B. Gesslein et al. in *HAPPI* 27, 57 (1990), O. Skaugrud in *Drug Cosm. Ind.* 148, 24 (1991) und E. Onsøyen et al. in *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 117, 633 (1991) erschienen. Zur Herstellung der Chitosane geht man von Chitin, vorzugsweise den Schalenresten von Krustentieren aus, die als billige Rohstoffe in großen Mengen zur Verfügung stehen. Das Chitin wird dabei in einem Verfahren, das erstmals von Hackmann et al. beschrieben worden ist, üblicherweise zunächst durch Zusatz von Basen deproteinisiert, durch Zugabe von Mineralsäuren demineralisiert und schließlich durch Zugabe von starken Basen deacetyliert, wobei die Molekulargewichte über ein breites Spektrum verteilt sein können. Entsprechende Verfahren sind beispielsweise aus *Makromol. Chem.* 177, 3589 (1976) oder der französischen Patentanmeldung FR 2701266 A bekannt. Vorzugsweise werden solche Typen eingesetzt, wie sie in den deutschen Patentanmeldungen DE 4442987 A1 und DE 19537001 A1 (Henkel) offenbart werden und die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 800.000 bis 1.200.000 Dalton, eine Viskosität nach Brookfield (1 gew.-%ig in Glycolsäure) unterhalb von 5000 mPas, einen Deacetylierungsgrad im Bereich von 80 bis 88 % und einem Aschegehalt von weniger als 0,3 Gew.-% aufweisen. Neben den Chitosanen als typischen kationischen Biopolymeren kommen im Sinne der Erfindung auch anionisch bzw. nichtionisch derivatisierte Chitosane, wie z.B. Carboxylierungs-, Succinylierungs- oder Alkoxylierungsprodukte in Frage, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentschrift DE 3713099 C2 (L'Oréal) sowie der deutschen Patentanmeldung DE 19604180 A1 (Henkel) beschrieben werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden Chitosane mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 10.000 bis 5.000.000 Dalton, insbesondere von 30.000 bis 100.000 Dalton sowie insbesondere 800.000 bis 1.200.000 eingesetzt. Die Chitosane können in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von 0,001 bis 2,5, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-% - bezogen auf den Aktivsubstanzgehalt - enthalten sein.

Wirkstoffe –(Desoxy)Ribonucleinsäuren

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die PIT-Emulsionen als Wirkstoffe (e-2) (Desoxy)Ribonucleinsäuren. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die mit den so zusammengesetzten PIT-Emulsionen behandelten Gebrauchspapiere besondere entzündungshemmende und antioxidative Eigenschaften aufweisen. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthalten die PIT-Emulsionen Chitosane (e-1) und (Desoxy)Ribonucleinsäuren (e-2). Überraschenderweise wurde festgestellt, daß durch Kombination von Chitosanen und (Desoxy)Ribonucleinsäuren PIT-Emulsionen erhalten werden, die den Gebrauchspapieren überragende pflegende Eigenschaften sowie gleichzeitig entzündungshemmende Eigenschaften verleihen. Hierbei ist insbesondere zu erwähnen, daß diese Eigenschaften langanhaltend sind.

Unter (Desoxy)Ribonucleinsäuren (DNA bzw. RNA) werden hochmolekulare, fadenförmige Polynucleotide verstanden, die sich von 2'-Desoxy-β-D-ribonucleosiden bzw. D-Ribonucleosiden ableiten, die ihrerseits wieder von äquivalenten Mengen einer Nucleobase und der Pentose 2-Desoxy-D-ribo-furanose bzw. D-Ribofuranose aufgebaut werden. Der Einsatz von Nucleinsäuren als Wirkstoffe in der Kosmetik ist bekannt. So werden beispielsweise in der französischen Patentanmeldung FR-A1 2511253 Haut- und Sonnenschutzmittel mit einem Gehalt an hochpolymerisierter DNA vorgeschlagen. Aus der japanischen Offenlegungsschrift JP-A2 62/096404 (Kanebo) sind kosmetische Zusammensetzungen mit Nucleinsäuren und Diisopropylamindichloracetat bekannt. Gegenstand der französischen Patentschrift FR-B1 2620024 (Soc.d'Etudes Dermatologiques) sind Zubereitungen, enthaltend Nucleinsäurederivate als Radikalfänger. Beispiele sind Adenin, Guanosin, Xanthin, Hypoxanthin, Uracil und Ribonucleinsäure. In der internationalen Patentanmeldung WO 95/01773 (Boston University) wird ein Verfahren zur Stimulation der Pigmentproduktion beschrieben, bei dem man DNA-Fragmente, bevorzugt Dinucleotide, in liposomaler Form in die Epidermis transportiert. Gegenstand der deutschen Patentanmeldung DE-A1 4323615 sind schließlich Zusammensetzungen mit einem Gehalt an Nucleinsäuren und deren Fragmenten als Anti-Ageing- und Sonnenschutzcremes.

Als Nucleobasen können die DNA bzw. RNA die Purinderivate Adenin und Guanin sowie die Pyrimidine Cytosin und Thymin bzw. Uracil enthalten. In den Nucleinsäuren sind die Nucleobasen N-glykosidisch mit Kohlenstoffatom 1 der Ribose, wodurch im Einzelfall Adenosine, Guanosine, Cytidine und Thimidine entstehen. In den Säuren verknüpft eine Phosphatgruppe die 5'-Hydroxygruppe der Nucleoside mit der 3'-OH-Gruppe der jeweils folgenden durch eine Phosphodiesterbrücke unter Ausbildung von Einzelstrang-DNA bzw. -RNA. In der Regel liegt die DNA doppelsträngig vor (Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den entsprechenden Basen) und die RNA einzelsträngig. Je nach Behandlung der Nucleinsäuren, können sowohl DNA als auch RNA in Form von Doppelsträngen und/oder Einzelsträngen vorliegen. Auch Heterodimere (Doppelstrang zwischen DNA und RNA) sind möglich. Unter dem Begriff (Desoxy)Ribonucleinsäuren im Sinne der vorliegenden Erfindung werden sowohl

doppel- als auch einzelsträngige (Desoxy)Ribonucleinsäuren verstanden, des weiteren Mischungen aus Einzelsträngen und Doppelsträngen. Wegen des großen Verhältnisses von Länge zu Durchmesser neigen DNA- bzw. RNA-Moleküle schon bei mechanischer Beanspruchung, etwa bei der Extraktion, zu Strangbruch. Aus diesem Grunde kann das Molekulargewicht der Nucleinsäuren 10^3 bis 10^9 Dalton erreichen. Im Sinne der Erfindung werden konzentrierte DNA bzw. RNA-Lösungen eingesetzt, die sich durch ein flüssig-kristallines Verhalten auszeichnen. Vorzugsweise werden Desoxy- bzw. Ribonucleinsäuren eingesetzt, die aus marinen Quellen beispielsweise durch Extraktion von Fischsperma erhalten werden und die ein Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 5.000.000 Dalton aufweisen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von einzelsträngigen Desoxyribonucleinsäuren marinen Ursprungs mit einem Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 Dalton. Die (Desoxy)Ribonucleinsäuren können in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von 0,001 bis 2,5, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-% - bezogen auf den Aktivsubstanzgehalt - enthalten sein.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Emulsionen – wiederum bezogen auf den Aktivsubstanzgehalt –

- (a) 2 bis 70, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% C₈-C₂₂-Fettsäurealkylester,
- (b) 1 bis 40, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-% C₈-C₂₂-Fettalkohole,
- (c) 10 bis 40, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-% C₈-C₂₂-Alkoholpolyglycolether,
- (d) 1 bis 40, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-% C₈-C₂₂-Fettsäurepartialglyceride und
- (e) 0 bis 70, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% Hilfs- und Zusatzstoffe, wobei diese
 - (e-1) 0,001 bis 2,5, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-% Chitosane und gegebenenfalls
 - (e-2) 0 bis 2,5, vorzugsweise 0 bis 0,5 Gew.-% (Desoxy)Ribonucleinsäuren enthalten,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die Emulsionen – wiederum bezogen auf den Aktivsubstanzgehalt –

- (a) 2 bis 70, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% C₈-C₂₂-Fettsäurealkylester,
- (b) 1 bis 40, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-% C₈-C₂₂-Fettalkohole,
- (c) 10 bis 40, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-% C₈-C₂₂-Alkoholpolyglycolether,
- (f) 1 bis 40, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-% C₈-C₂₂-Fettsäurepartialglyceride und
- (g) 0 bis 70, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% Hilfs- und Zusatzstoffe, wobei diese
 - (e-1) 0,001 bis 2,5, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-% (Desoxy)Ribonucleinsäuren und gegebenenfalls

(e-2) 0 bis 2,5, vorzugsweise 0 bis 0,5 Gew.-% Chitosane enthalten,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

Weitere Wirkstoffe

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthalten die PIT-Emulsionen Wirkstoffe, wie beispielsweise milde Tenside, pflegende Öle, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Polymere, Siliconverbindungen, biogene Wirkstoffe, Deowirkstoffe, Antischuppenmittel, Antiaknemittel, Filmbildner, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, Antioxidantien, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Parfümöl, UV-Filter, Farbstoffe und dergleichen.

Typische Beispiele für geeignete milde, d.h. besonders hautverträgliche **Tenside** sind Fettalkoholpolyglycolethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

Als **Überfettungsmittel** können Substanzen wie beispielsweise Lecithin, Lecithinderivate, Polyol-fettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Als **Konsistenzgeber** kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete **Verdickungsmittel** sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethyl-cellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhernmolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingeengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete **kationische Polymere** sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte

Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymeren, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®/L/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amidomethicone, Copolymeren der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymeren der Acrylsäure mit Dimethylallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der FR-A 2252840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymeren, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisalkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymeren, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als **anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymeren** kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymeren, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymeren, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymeren, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymeren, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymeren, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymeren, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

Geeignete **Siliconverbindungen** sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Typische Beispiele für **Fette** sind Glyceride, als **Wachse** kommen u.a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als **Stabilisatoren** können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden. Unter **biogenen Wirkstoffen** sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Carotine, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, proteolytische Enzyme und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Als **Deowirkstoffe** kommen z.B. Antiperspirantien wie etwa Aluminiumchlorhydrate in Frage. Hierbei handelt es sich um farblose, hygroskopische Kristalle, die an der Luft leicht zerfließen und beim Eindampfen wässriger Aluminiumchloridlösungen anfallen. Aluminiumchlorhydrat wird zur Herstellung von schweißhemmenden und desodorierenden Zubereitungen eingesetzt und wirkt wahrscheinlich über den

partiellen Verschluß der Schweißdrüsen durch Eiweiß- und/oder Polysaccharidfällung [vgl. *J.Soc.Cosm.Chem.* **24**, 281 (1973)]. Unter der Marke Locron® der Hoechst AG, Frankfurt/FRG, befindet beispielsweise sich ein Aluminiumchlorhydrat im Handel, das der Formel $[Al_2(OH)_5Cl] \cdot 2,5 H_2O$ entspricht und dessen Einsatz besonders bevorzugt ist [vgl. *J.Pharm.Pharmacol.* **26**, 531 (1975)]. Neben den Chlorhydraten können auch Aluminiumhydroxylactate sowie saure Aluminium/Zirkoniumsalze eingesetzt werden. Als weitere Deowirkstoffe können Esteraseinhibitoren zugesetzt werden. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen® CAT, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG). Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Wahrscheinlich wird dabei durch die Spaltung des Citronensäureesters die freie Säure freigesetzt, die den pH-Wert auf der Haut soweit absenkt, daß dadurch die Enzyme inhibiert werden. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure und Malonsäurediethylester, Hydroxycarbonatsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester. Antibakterielle Wirkstoffe, die die Keimflora beeinflussen und schweißzersetzende Bakterien abtöten bzw. in ihrem Wachstum hemmen, können ebenfalls in den Stiftzubereitungen enthalten sein. Beispiele hierfür sind Chitosan und Chlorhexidin-gluconat. Besonders wirkungsvoll hat sich auch 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol erwiesen, das unter der Marke Irgasan® von der Ciba-Geigy, Basel/CH vertrieben wird.

Als **Antischuppenmittel** können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche **Filmbildner** sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurerreihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als **Quellmittel** für wässrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkyl-modifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen. Weitere geeignete Polymere bzw. Quellmittel können der Übersicht von R.Lochhead in *Cosm.Toil.* **108**, 95 (1993) entnommen werden.

Weiterhin können die PIT-Emulsionen **Antioxidantien** enthalten. Typische Beispiele hierfür sind Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure); Auro-thioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesterin- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze).

sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosyrlutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Camosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophonen, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄) Selen und dessen Derivate (z.B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner **Hydrotrope**, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Methyolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit;
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin.

Als **Konservierungsmittel** eignen sich beispielsweise Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen. Als **Insekten-Repellentien** kommen N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Insect repellent 3535 in Frage, als **Selbstbräuner** eignet sich Dihydroxyaceton.

Als **Parfümöl** seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opopanax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxy-ethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethyl-acetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethyl-phenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Iso-methylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Gera-niol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöl, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiver-öl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydro-myrcenol, Lilial, Lyral, Citronellol, Phenylethylalkohol, α -Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylacetone, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β -Damas-cone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Unter **UV-Lichtschutzfaktoren** sind beispielsweise bei Raumtemperatur flüssig oder kristallin vorliegende organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher wie in der EP 0693471 B1 beschrieben;

- 4-Aminobenzoësäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoësäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoësäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoësäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester;
- Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazin, wie in der EP 0818450 A1 beschrieben oder Dioctyl Butamido Triazone (Uvasorb® HEB);
- Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4'-tert.Butylphenyl)-3-(4'methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
- Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate, wie in der EP 0694521 B1 beschrieben.

Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;
- Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert.Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen, wie beschrieben in der DE 19712033 A1 (BASF). Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pig-

mente können auch oberflächenbehandelt, d.h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z.B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Simethicone in Frage. In Sonnenschutzmitteln werden bevorzugt sogenannte Mikro- oder Nanopigmente eingesetzt. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet. Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P.Finkel in **SÖFW-Journal 122, 543 (1996)** zu entnehmen.

Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der **Antioxidantien** eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Camosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butyroninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosyrlutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄) Selen und dessen Derivate (z.B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Als **Farbstoffe** können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "**Kosmetische Färbemittel**" der **Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft**, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106

zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Behandlung der Tissuepapiere mit den Avivagemitteln

Die Behandlung der Tissuepapiere mit den Avivagemitteln kann in an sich bekannter Weise erfolgen, wobei die Lösung mindestens auf eine Seite der Papiere aufgetragen wird. Hierzu eignen sich grundsätzlich alle einschlägig bekannten Methoden, mit deren Hilfe man Flüssigkeiten oder Schmelzen auf mehr oder weniger feste Oberflächen auftragen kann, wie z.B. Versprühen, Drucken (z.B. Flexodruck), Beschichten (Gravurbeschichtung), Extrusion sowie Kombinationen dieser Verfahren. Es ist ebenso möglich, die Tücher mit den Zubereitungen zu tränken. Nach dem Auftragen der Zubereitungen schließt sich in der Regel ein kurzer Trockenschritt an. Ausführlich werden Verfahren zum Behandeln von Tissuepapieren mit Avivagemitteln in der schon eingangs genannten Schriften WO 95/35411 und WO 97/30216 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Beispiele

Zur Prüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften wurden handelsübliche dreilagige Tissuepapiere mit einem Anteil an Recyclepapier von 95 % und einem Gewicht von 18 g/m² mit den erfundungsgemäßen PIT-Emulsionen 1 bis 10 sowie den Vergleichszubereitungen V1, V2, V3 und V4 (Non-PIT) in Mengen von jeweils 2,5 g/m² behandelt. Die Papiere wurden anschließend 30 min bei 30°C getrocknet und der Weichgriff dann von einem Panel bestehend aus 6 erfahrenen Testern auf einer Skala von (++) sehr weich bis (+) weich beurteilt. Des weiteren wurde das sensorische Gefühl beim Betasten der Tücher beurteilt. Die Ergebnisse, die Mittelwerte von drei Versuchsreihen darstellen, sind in Tabellen 1a und 1b wiedergegeben.

Tabelle 1a
Weichgriff von Tissuepapieren unter Verwendung von Emulsionen

Zusammensetzung / Performance	1	2	3	4	5	V1	V2
Myristyl Myristate	-	-	-	15,0	-	-	20,0
Cetyl Palmitate	10,0	-	-	1,0	12,0	-	-
Cetearyl Isononanoate	-	15,0	-	-	-	-	-
Isostearyl Isononanoate	-	-	20,0	-	3,0	-	-
Cetearyl Alcohol	15,0	8,0	8,0	4,0	6,0	35,0	20,0
Ceteareth-12	2,0	1,0	1,0	0,5	-	15,0	-
Ceteareth-20	8,0	7,0	7,0	2,0	8,0	-	20,0
Glyceryl Palmitate	-	5,0	5,0	-	3,0	-	-
Glyceryl Stearate	5,0	-	-	5,0	-	-	-
Dipalmitoylethyl Hydroxyethylmonium Methosulfate	-	1,0	-	1,0	-	-	-
Octyldodecanol	-	-	-	8,0	3,0	15,0	-
Calendula Oil	-	-	-	5,0	-	-	-
Aleo Vera	-	-	-	-	10,0	1,0	-
Glycerol	3,0	3,0	2,5	-	-	-	-
Water	ad 100						
Weichgriff	++	+++	++	+++	++	+	+
Sensorische Beurteilung	feucht	feucht	feucht	trocken	trocken	stumpf	Stumpf

Tabelle 1b
Weichgriff von Tissuepapieren unter Verwendung von Emulsionen

Zusammensetzung / Performance	6	7	8	9	10	V3	V4
Myristyl Myristate	-	-	15,0	15,0	15,0	-	15,0
Cetyl Palmitate	10,0	10,0	1,0	1,0	1,0	10,0	1,0
Cetearyl Isononanoate	-	-	-	-	-	-	-
Isostearyl Isononanoate	-	-	-	-	-	-	-
Cetearyl Alcohol	15,0	15,0	4,0	4,0	4,0	15,0	4,0
Ceteareth-12	2,0	2,0	0,5	0,5	0,5	2,0	0,5
Ceteareth-20	8,0	8,0	2,0	2,0	2,0	8,0	2,0
Glyceryl Palmitate	-	-	-	-	-	-	-
Glyceryl Stearate	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Dipalmitoylethyl Hydroxyethylmonium Methosulfate	-	-	1,0	1,0	1,0	-	1,0
Octyldodecanol	-	-	8,0	8,0	8,0	-	8,0
Calendula Oil	-	-	5,0	5,0	5,0	-	5,0
Chitosan 1)	0,025	0,1	0,05	0,1	-	-	-
Desoxyribonucleinsäure ²⁾	-	0,1	-	0,1	0,1	-	-
Glycerol	3,0	3,0	-	-	-	3,0	-
Water	ad 100						
Weichgriff	++	+++	++	+++	++	+	+
Sensorische Beurteilung	feucht	feucht	Trocken	trocken	trocken	stumpf	stumpf

¹⁾ Hydagen HCMF, Henkel KGaA

²⁾ Desoxyribonucleinsäure: Molekulargewicht ca. 70000, Reinheit (bestimmt durch spektro-photometrische Messung der Absorption bei 260 nm sowie 280 nm): mindestens 1,7.

In der nachfolgenden Tabellen 2a und 2b sind eine Reihe von Formulierungsbeispielen angegeben. Dabei bedeuten (11-13 und 23-25) Formulierungen für Baby-Reinigungstücher, (14,15,26,27) O/W-Emulsionen für Softcremetücher, (16-21; 28-33) Körperpflegeemulsionen und (22,34) After-Sun-Emulsionen.

Tabelle 2a
Formulierungsbeispiele

Zusammensetzung	11	12	13	14	15	16
Glyceryl Stearate (and) Ceteareth-20 (and) Ceteareth-12 (and) Cetearyl Alcohol (and) Cetyl Palmitate*	9,5	13,5	11,4	8,5	13,1	10,4
Ceteareth-20	2,4	0,4	1,1	2,9	0,4	2,9
Cocoglycerides	5,0	-	10,0	-	6,0	-
C12/15 Benzoate	-	5,0	-	4,0	-	-
Dicaprylyl Carbonate	-	6,0	6,0	4,0	-	5,0
Dacaprylyl Ether	5,0	-	-	-	4,0	-
Dimethicone	3,0	6,0	-	-	4,0	-
Diocetyl Malate	-	-	-	8,0	-	-
Cetearyl Isononanoate	6,0	-	-	5,0	-	-
Oleyl Erucate	-	3,0	-	-	4,0	4,0
Almond Oil	-	-	2,0	-	-	-
Octyldodecanol	-	2,0	-	-	-	8,0
Hexyldecanol (and) Hexyldecyl Laurate	-	-	-	3,0	5,0	-
Panthenol				1,0		
Bisabolol				0,2		
Tocopherol / Tocopherol Acetate				1,0		
Glycerin				3,0		
Wasser				ad 100		

* Emulgade® SE, Henkel KGaA

Tabelle 2a
Formulierungsbeispiele (Forts.)

Zusammensetzung	17	18	19	20	21	22
Glyceryl Stearate (and) Ceteareth-20 (and) Ceteareth-12 (and) Cetearyl Alcohol (and) Cetyl Palmitate*	12,4	9,2	8,3	14,0	13,5	15,5
Ceteareth-20	0,5	2,4	3,1	0,2	0,3	-
Cocoglycerides	5,0	-	-	-	5,0	4,0
C12/15 Benzoate	-	4,0	-	-	-	-
Dicaprylyl Carbonate	-	-	-	-	-	3,0
Dacaprylyl Ether	6,0	-	5,0	8,0	-	-
Dimethicone	3,0	6,0	-	2,0	4,0	2,0
Cyclomethicone	-	-	3,0	-	-	-
Cetearyl Isononanoate	-	6,0	-	-	3,0	3,0
Oleyl Erucate	-	3,0	4,0	-	5,0	-
Almond Oil	4,0	-	1,0	-	4,0	-
Octyldodecanol	-	-	-	10,0	-	8,0
Hexyldecanol (and) Hexyldecyll Laurate	-	-	6,0	-	-	-
Panthenol				1,0		
Bisabolol				0,2		
Tocopherol / Tocopherol Acetate				1,0		
Glycerin				3,0		
Wasser				ad 100		

*) Emulgade® SE, Henkel KGaA

Tabelle 2b
Formulierungsbeispiele

Zusammensetzung	23	24	25	26	27	28
Glyceryl Stearate (and) Ceteareth-20 (and) Ceteareth-12 (and) Cetearyl Alcohol (and) Cetyl Palmitate*	9,5	13,5	11,4	8,5	13,1	10,4
Ceteareth-20	2,4	0,4	1,1	2,9	0,4	2,9
Cocoglycerides	5,0	-	10,0	-	6,0	-
C12/15 Benzoate	-	5,0	-	4,0	-	-
Dicaprylyl Carbonate	-	6,0	6,0	4,0	-	5,0
Dacaprylyl Ether	5,0	-	-	-	4,0	-
Dimethicone	3,0	6,0	-	-	4,0	-
Diethyl Malate	-	-	-	8,0	-	-
Cetearyl Isononanoate	6,0	-	-	5,0	-	-
Oleyl Erucate	-	3,0	-	-	4,0	4,0
Almond Oil	-	-	2,0	-	-	-
Octyldodecanol	-	2,0	-	-	-	8,0
Chitosan ¹⁾	0,1	0,1	0,1	0,15	0,15	0,08
Desoxyribonucleinsäure ²⁾	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Hexyldecanol (and) Hexyldecyl Laurate	-	-	-	3,0	5,0	-
Panthenol			1,0			
Bisabolol			0,2			
Tocopherol / Tocopherol Acetate			1,0			
Glycerin			3,0			
Wasser			ad 100			

*) Emulgade® SE, Henkel KGaA

¹⁾ Hydagen HCMF, Henkel KGaA

²⁾ Desoxyribonucleinsäure: Molekulargewicht ca. 70000, Reinheit (bestimmt durch spektro-photometrische Messung der Absorption bei 260 nm sowie 280 nm): mindestens 1,7.

Tabelle 2b
Formulierungsbeispiele (Forts.)

Zusammensetzung	29	30	31	32	33	34
Glyceryl Stearate (and) Ceteareth-20 (and) Ceteareth-12 (and) Cetearyl Alcohol (and) Cetyl Palmitate*	12,4	9,2	8,3	14,0	13,5	15,5
Ceteareth-20	0,5	2,4	3,1	0,2	0,3	-
Cocoglycerides	5,0	-	-	-	5,0	4,0
C12/15 Benzoate	-	4,0	-	-	-	-
Dicaprylyl Carbonate	-	-	-	-	-	3,0
Dacaprylyl Ether	6,0	-	5,0	8,0	-	-
Dimethicone	3,0	6,0	-	2,0	4,0	2,0
Cyclomethicone	-	-	3,0	-	-	-
Cetearyl Isononanoate	-	6,0	-	-	3,0	3,0
Oleyl Erucate	-	3,0	4,0	-	5,0	-
Almond Oil	4,0	-	1,0	-	4,0	-
Octyldodecanol	-	-	-	10,0	-	8,0
Chitosan 1)	0,08	0,08	0,1	0,05	0,05	0,1
Desoxyribonucleinsäure 2)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Hexyldecanol (and) Hexyldecyl Laurate	-	-	6,0	-	-	-
Panthenol				1,0		
Bisabolol				0,2		
Tocopherol / Tocopherol Acetate				1,0		
Glycerin				3,0		
Wasser				ad 100		

*) Emulgade® SE, Henkel KGaA

1) Hydagen HC MF, Henkel KGaA

2) Desoxyribonucleinsäure: Molekulargewicht ca. 70000, Reinheit (bestimmt durch spektro-photometrische Messung der Absorption bei 260 nm sowie 280 nm): mindestens 1,7.

Patentansprüche

1. Verwendung von PIT-Emulsionen, enthaltend

- (a) C₈-C₂₂-Fettsäurealkylester,
- (b) C₈-C₂₂-Fettalkohole,
- (c) C₈-C₂₂-Alkoholpolyglycolether und
- (d) C₈-C₂₂-Fettsäurepartialglyceride

als Imprägnier- und Avivagemittel für Papiere, Vliese und Gewebe.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (a) Fettsäurealkylester der Formel (I) einsetzt,



(I)

in der R¹CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

3. Verwendung nach den Ansprüchen 2 und/oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (b) Fettalkohole der Formel (II) einsetzt,



(II)

in der R³ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

4. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (c) Alkoholpolyglycolether der Formel (III) einsetzt,



(III)

in der R⁴ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁵ für Wasserstoff oder Methyl und n für Zahlen von 1 bis 50 steht.

5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (d) Partialglyceride der Formel (IV) einsetzt,



(IV)

in der R^6CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

6. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man PIT-Emulsionen einsetzt, enthaltend – bezogen auf den Aktivsubstanzgehalt –
 - (a) 2 bis 70 Gew.-% $\text{C}_8\text{-C}_{22}\text{-Fettsäurealkylester}$,
 - (b) 1 bis 40 Gew.-% $\text{C}_8\text{-C}_{22}\text{-Fettalkohole}$,
 - (c) 10 bis 40 Gew.-% $\text{C}_8\text{-C}_{22}\text{-Alkoholpolyglycoether}$,
 - (d) 1 bis 40 Gew.-% $\text{C}_8\text{-C}_{22}\text{-Fettsäurepartialglyceride}$ und gegebenenfalls
 - (e) 0 bis 70 Gew.-% Hilfs- und Zusatzstoffemit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.
7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man PIT-Emulsionen mit einem Aktivsubstanzgehalt im Bereich von 0,5 bis 80 Gew.-% einsetzt.
8. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man PIT-Emulsionen einsetzt, die als Hilfs- und Zusatzstoffe pflegende Öle enthalten.
9. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man PIT-Emulsionen einsetzt, die als Hilfs- und Zusatzstoffe nichtionische, amphotere und/oder kationische Co-Emulgatoren enthalten.
10. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man PIT-Emulsionen einsetzt, die als Hilfs- und Zusatzstoffe Wirkstoffe enthalten.
11. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man PIT-Emulsionen einsetzt, die als Wirkstoffe
 - (e-1) Chitosane und/oder
 - (e-2) (Desoxy)Ribonucleinsäuren enthalten

12. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (e-1) Chitosane einsetzt mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 10.000 bis 5.000.000 Dalton.
13. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (e-1) Chitosane einsetzt mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 30.000 bis 100.000 Dalton.
14. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (e-1) Chitosane einsetzt mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 800.000 bis 1.200.000 Dalton.
15. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (e-1) Chitosane einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus anionisch derivatisierten Chitosanen, nichtionisch derivatisierten Chitosanen und kationisch derivatisierten Chitosanen.
16. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man PIT-Emulsionen einsetzt, enthaltend – bezogen auf den Aktivsubstanzgehalt –
 - (a) 2 bis 70 Gew.-% C₈-C₂₂-Fettsäurealkylester,
 - (b) 1 bis 40 Gew.-% C₈-C₂₂-Fettalkohole,
 - (c) 10 bis 40 Gew.-% C₈-C₂₂-Alkoholpolyglycolether,
 - (h) 1 bis 40 Gew.-% C₈-C₂₂-Fettsäurepartialglyceride und
 - (i) 0 bis 70 Gew.-% Hilfs- und Zusatzstoffe, wobei diese
 - (e-1) 0,001 bis 2,5 Gew.-% Chitosane und gegebenenfalls
 - (e-2) 0 bis 2,5 Gew.-% (Desoxy)Ribonucleinsäuren enthalten,mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.
17. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man PIT-Emulsionen einsetzt, enthaltend – bezogen auf den Aktivsubstanzgehalt –
 - (a) 2 bis 70 Gew.-% C₈-C₂₂-Fettsäurealkylester,
 - (b) 1 bis 40 Gew.-% C₈-C₂₂-Fettalkohole,

- (c) 10 bis 40 Gew.-% C₈-C₂₂-Alkoholpolyglycoether,
- (d) 1 bis 40 Gew.-% C₈-C₂₂-Fettsäurepartialglyceride und
- (e) 0 bis 70 Gew.-% Hilfs- und Zusatzstoffe, wobei diese
 - (e-1) 0,001 bis 2,5 Gew.-% (Desoxy)Ribonucleinsäuren und gegebenenfalls
 - (e-2) 0 bis 2,5 Gew.-% Chitosaneenthalten,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 99/04780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D21H17/72 D06M13/17 D06M13/144 D06M13/224 A61K7/00
//D21H17:14,17:06,17:24,17:53

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D21H D06M A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 95 35411 A (PROCTER & GAMBLE) 28 December 1995 (1995-12-28) cited in the application page 14, line 9 -page 15, line 25 page 19, line 27 - line 30 ---	1
Y	WO 95 16824 A (THE PROCTER AND GAMBLE COMPANY) 22 June 1995 (1995-06-22) cited in the application page 13, line 1 -page 14, line 20; claim 6 ---	1
Y	US 4 112 167 A (DAKE TIMOTHY WILLIAM ET AL) 5 September 1978 (1978-09-05) column 9, line 64 -column 10, line 49 ---	1
Y	DE 196 02 902 A (HENKEL KGAA) 31 July 1997 (1997-07-31) Beispiele ---	1
-/-		

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

30 November 1999

06/12/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Naeslund, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/04780

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9535411	A 28-12-1995	AU 2814495	A	15-01-1996
		BR 9507940	A	18-11-1997
		CA 2192179	A	28-12-1995
		EP 0765421	A	02-04-1997
		JP 10501853	T	17-02-1998
		US 5716692	A	10-02-1998
WO 9516824	A 22-06-1995	AU 1295895	A	03-07-1995
		EP 0734474	A	02-10-1996
		JP 9506682	T	30-06-1997
		US 5525345	A	11-06-1996
US 4112167	A 05-09-1978	AT 358741	B	25-09-1980
		AT 10078	A	15-02-1980
		AU 508516	B	20-03-1980
		AU 3217778	A	12-07-1979
		BE 862731	A	06-07-1978
		BR 7800087	A	15-08-1978
		CA 1090515	A	02-12-1980
		CH 631895	A	15-09-1982
		DE 2800132	A	13-07-1978
		DK 8078	A, B	08-07-1978
		ES 465808	A	16-09-1978
		FR 2376650	A	04-08-1978
		GB 1591294	A	17-06-1981
		GR 63673	A	28-11-1979
		IE 46293	B	20-04-1983
		IT 1092706	B	12-07-1985
		JP 53120981	A	21-10-1978
		LU 78832	A	18-09-1978
		NL 7800172	A	11-07-1978
		PH 14935	A	29-01-1982
		SE 433632	B	04-06-1984
		SE 7800112	A	08-07-1978
DE 19602902	A 31-07-1997	WO 9726859	A	31-07-1997
		EP 0876138	A	11-11-1998
US 3896807	A 29-07-1975	NONE		
GB 2069333	A 26-08-1981	JP 56118010	A	16-09-1981
US 4786367	A 22-11-1988	NONE		
US 5240562	A 31-08-1993	AU 678563	B	05-06-1997
		AU 5351894	A	24-05-1994
		BR 9307334	A	01-06-1999
		CA 2144072	A	11-05-1994
		CN 1118028	A, B	06-03-1996
		CZ 9501064	A	14-02-1996
		DE 69325104	D	01-07-1999
		DE 69325104	T	28-10-1999
		EP 0670931	A	13-09-1995
		FI 951994	A	26-04-1995
		HU 72012	A	28-03-1996
		JP 8502557	T	19-03-1996
		MX 9306659	A	29-04-1994
		NO 951571	A	26-06-1995

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 99/04780

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 896 807 A (BUCHALTER GILBERT) 29 July 1975 (1975-07-29) column 3, line 20 -column 4, line 41 ----	
A	GB 2 069 333 A (HASBRO INDUSTRIES INC.) 26 August 1981 (1981-08-26) ----	
A	US 4 786 367 A (BOGART LARRY ET AL) 22 November 1988 (1988-11-22) ----	
A	US 5 240 562 A (PHAN DEAN V ET AL) 31 August 1993 (1993-08-31) ----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/04780

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5240562 A		NZ 257228 A SG 52395 A WO 9410381 A	26-05-1997 28-09-1998 11-05-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Aktenzeichen
PCT/EP 99/04780

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 D21H17/72 D06M13/17 D06M13/144 D06M13/224 A61K7/00
//D21H17:14,17:06,17:24,17:53

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D21H D06M A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 95 35411 A (PROCTER & GAMBLE) 28. Dezember 1995 (1995-12-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 14, Zeile 9 -Seite 15, Zeile 25 Seite 19, Zeile 27 - Zeile 30 ---	1
Y	WO 95 16824 A (THE PROCTER AND GAMBLE COMPANY) 22. Juni 1995 (1995-06-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 13, Zeile 1 -Seite 14, Zeile 20; Anspruch 6 ---	1
Y	US 4 112 167 A (DAKE TIMOTHY WILLIAM ET AL) 5. September 1978 (1978-09-05) Spalte 9, Zeile 64 -Spalte 10, Zeile 49 ---	1
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

30. November 1999

06/12/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Naeslund, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internes Aktenzeichen:

PCT/EP 99/04780

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9535411 A	28-12-1995	AU	2814495 A	15-01-1996
		BR	9507940 A	18-11-1997
		CA	2192179 A	28-12-1995
		EP	0765421 A	02-04-1997
		JP	10501853 T	17-02-1998
		US	5716692 A	10-02-1998
WO 9516824 A	22-06-1995	AU	1295895 A	03-07-1995
		EP	0734474 A	02-10-1996
		JP	9506682 T	30-06-1997
		US	5525345 A	11-06-1996
US 4112167 A	05-09-1978	AT	358741 B	25-09-1980
		AT	10078 A	15-02-1980
		AU	508516 B	20-03-1980
		AU	3217778 A	12-07-1979
		BE	862731 A	06-07-1978
		BR	7800087 A	15-08-1978
		CA	1090515 A	02-12-1980
		CH	631895 A	15-09-1982
		DE	2800132 A	13-07-1978
		DK	8078 A, B,	08-07-1978
		ES	465808 A	16-09-1978
		FR	2376650 A	04-08-1978
		GB	1591294 A	17-06-1981
		GR	63673 A	28-11-1979
		IE	46293 B	20-04-1983
		IT	1092706 B	12-07-1985
		JP	53120981 A	21-10-1978
		LU	78832 A	18-09-1978
		NL	7800172 A	11-07-1978
		PH	14935 A	29-01-1982
		SE	433632 B	04-06-1984
		SE	7800112 A	08-07-1978
DE 19602902 A	31-07-1997	WO	9726859 A	31-07-1997
		EP	0876138 A	11-11-1998
US 3896807 A	29-07-1975	KEINE		
GB 2069333 A	26-08-1981	JP	56118010 A	16-09-1981
US 4786367 A	22-11-1988	KEINE		
US 5240562 A	31-08-1993	AU	678563 B	05-06-1997
		AU	5351894 A	24-05-1994
		BR	9307334 A	01-06-1999
		CA	2144072 A	11-05-1994
		CN	1118028 A, B	06-03-1996
		CZ	9501064 A	14-02-1996
		DE	69325104 D	01-07-1999
		DE	69325104 T	28-10-1999
		EP	0670931 A	13-09-1995
		FI	951994 A	26-04-1995
		HU	72012 A	28-03-1996
		JP	8502557 T	19-03-1996
		MX	9306659 A	29-04-1994
		NO	951571 A	26-06-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interne Aktenzeichen

PCT/EP 99/04780

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 196 02 902 A (HENKEL KGAA) 31. Juli 1997 (1997-07-31) Beispiele ---	1
A	US 3 896 807 A (BUCHALTER GILBERT) 29. Juli 1975 (1975-07-29) Spalte 3, Zeile 20 -Spalte 4, Zeile 41 ---	
A	GB 2 069 333 A (HASBRO INDUSTRIES INC.) 26. August 1981 (1981-08-26) ---	
A	US 4 786 367 A (BOGART LARRY ET AL) 22. November 1988 (1988-11-22) ---	
A	US 5 240 562 A (PHAN DEAN V ET AL) 31. August 1993 (1993-08-31) ---	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04780

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5240562	A	NZ 257228 A	26-05-1997
		SG 52395 A	28-09-1998
		WO 9410381 A	11-05-1994